

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 0 837 088 A1

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
22.04.1998 Patentblatt 1998/17

(51) Int. Cl.⁶: C08G 69/44

(21) Anmeldenummer: 97118071.6

(22) Anmeldetag: 17.10.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE

(30) Priorität: 18.10.1996 DE 19643143

(71) Anmelder: EMS-INVENTA AG
8002 Zürich (CH)

(72) Erfinder:
Hoff, Heinz, Dr. rer. nat.
7015 Tamins (CH)

(74) Vertreter:
Müller-Boré & Partner
Patentanwälte
Grafinger Strasse 2
81671 München (DE)

(54) **Haftvermittler für Polyamid-Verbunde**

(57) Die Erfindung betrifft Haft- bzw. Verträglichkeits-Vermittler auf Basis von teilkristallinen, hochmolekularen Block-(Co)polyesteramiden, hergestellt durch direkte Veresterung von carboxyl- oder hydroxycarboxylterminierten Polyamidvorkondensaten und hydroxyl- oder hydroxycarboxylterminierten Polyestersegmenten, dadurch gekennzeichnet, daß die Block-(Co)polyesteramide zwei kristalline Phasen ausbilden und als Segmente

(A) mindestens einen Polyamid- oder Copolyamid-Block mit einer einheitlichen zahlenmittleren Molmasse von mindestens 1000 g/mol,

(B) mindestens einen aromatischen Polyester- und/oder Copolyesterblock mit einer einheitlichen zahlenmittleren Molmasse von mindestens 1000 g/mol und

(C) mindestens einer weiteren Diolkomponente der allgemeinen Struktur

HO-R-OH,

wobei R aus der Gruppe der aliphatischen oder teil-aromatischen (Co)polyester, der aliphatischen Polyether, der aliphatischen (Co)polyesteramide, der Polycarbonate oder der aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffe ausgewählt ist, umfassen.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der vorgenannten Block-(Co)polyesteramid-Formmassen sowie verschiedene Anwendungsmöglichkeiten.

EP 0 837 088 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neuartige Haftvermittler für Polyamid-Verbunde, insbesondere für Polyamid 12-Polybutylen-terephthalat-Verbunde.

Gegenstand der Erfindung sind insbesondere neue Haft- und Verträglichkeitsvermittler auf der Basis von hochmolekularen Block-(Co)polyesteramiden, hergestellt durch direkte Veresterung von carboxyl- oder hydroxycarboxylterminierten Polyamidvorkondensaten, hydroxyl- oder hydroxycarboxylterminierten Polyester-vorkondensaten und einer weiteren Diolkomponente. Die Block-(Co)polyesteramide weisen zwei separate kristalline Phasen auf, die durch die (Co)polyamid- und (Co)polyester (PES)-Segmente gebildet werden. Des weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Block-(Co)polyesteramide und die Verwendung der Block-(Co)polyesteramide zur Herstellung von Fasern, Folien, Formkörpern und insbesondere als Haftvermittler korrespondierender PolyamidPolyester-Mehrschichtverbunde und als Verträglichkeitsvermittler entsprechender Polymerblends.

EP-A-0287839 beschreibt u.a. Mehrschichtverbunde aus Polyamidmischungen und Polyesterharzen. Als Haftvermittler werden Thermoplaste verwendet, deren chemische Zusammensetzung von den angrenzenden Schichten des Verbundes verschieden ist. Als geeignete Haftvermittler werden funktionalisierte Polyolefine, funktionalisierte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Acrylat-Copolymere, Ionomere, Polyalkylenoxid-Polyester-Blockpolymere, Derivate von Carboxymethylcellulose sowie Blends dieser Polymeren mit Polyolefinen genannt. Die mit diesen Haftvermittlern im System Polyamid/Polyester erreichbaren Verbundfestigkeiten sind jedoch gering und gehen bei Erwärmen oder in Kontakt mit Lösungsmitteln völlig verloren, da die Haftvermittler nicht ausreichend wärmeformbeständig und lösemittelbeständig sind.

EP 0509211 B1 und EP 0509212 B1 beschreiben thermoplastische Mehrschichtverbunde auf der Basis von Polyamiden und Polyester. Die beschriebenen Haftvermittler sind Polyamid-Polyester-Blends, die durch reaktive Extrusion erhalten wurden. Reaktive Extrusion unter Verwendung von Polyamid und Polyester wird u.a. in EP-A-0084643 und in "Polymer Engineering and Science, 24, 1300 (1984) beschrieben. Nachteilig ist, daß nur ein geringer Anteil der Blendpartner zu Copolymeren, jedoch mit völlig undefinierter Struktur umgewandelt wird. Die Blends weisen in der Regel schlechte mechanische Eigenschaften auf; ausgeprägt ist insbesondere ihre hohe Sprödigkeit. Die Verbundfestigkeit dieser Blends zu den entsprechenden Ausgangskomponenten ist meist nur für einen Blendpartner ausreichend.

Aus EP 042008 B1 sind Polyesteramide bekannt, die im Polyesteranteil Benzoldicarbonsäuren und 1,4-Butandiol und im Polyamidteil ω -Aminoundecansäure bzw. ω -Aminododekansäure enthalten. Da die Polyamidkomponenten als Monomere eingesetzt werden, resultiert zum einen ein statistischer Einbau der Komponenten, zum anderen ein teilweiser Abbau des Polyester-vorkondensates. Aufgrund ihres Aufbaus sind solche Materialien ungeeignet, um als Haftvermittler zu wirken.

Die in DE-A-3435053 beschriebenen Block-Polyesteramide werden aus Block-Polyamiddicarbonsäuren mit einer mittleren Molmasse von 1000 - 8000 g/mol und Blockpolyesterdiolen hergestellt. Die beschriebene Arbeitsweise bewirkt jedoch einen starken Abbau der eingesetzten Polyamid- und Polyesterblöcke. Auch hier besitzen die Polyamid- und Polyester-Anteile nur geringe Polymerisationsgrade. Eine phasenvermittelnde Wirkung für entsprechend zusammengesetzte Homopolymere tritt nicht ein, da zum einen durch die mittlere Oberflächenspannung der statistischen Polyesteramide keine der angrenzenden Polymer-Schichten optimal benetzt wird und zum anderen grössere Kettenabschnitte nicht ungestört in Wechselwirkung treten können. Der niedrige Schmelzpunkt von statistischen Polyesteramiden führt bei Erwärmen schnell zum Verlust der Verbundfestigkeit. Zudem besitzen statistische Polyesteramide im Vergleich zu Polyamiden und Polyester geringe Reißfestigkeiten.

DE-A-2129476 beschreibt Schmelzklebstoffe auf Basis eines Block-Polyesteramids mit hoher Wärmeformbeständigkeit. Das Block-Polyesteramid besteht aus einem teilkristallinen Polyester- und einem amorphen Polyamidanteil. Die Polyestersegmente werden in situ durch Glykolisierung und Umamidierung, ausgehend von hochmolekularen Polyester, erzeugt. Die Arbeitsweise sowie die im Vergleich zum Homopolyester niedrigen Schmelzpunkte lassen auf niedrige Blocklängen und/oder intensive Amid-Ester-Austauschreaktionen schließen. Die als Schmelzkleber eingesetzten Polyesteramide haben eine relativ niedrige Molmasse. Ähnliche Produkte werden in US-A-4,548,996 und GB-A-1340214 beschrieben.

US-A-3,849,514 beschreibt Block-Polyesteramide mit verbesserter Segmentsabilität. Die aus Diaminen und Dicarbonsäuren aufgebauten Vorkondensate müssen vor der weiteren Umsetzung mit Polyesterdiolen mit Ester- oder Hydroxylesterendgruppen versehen werden. Eine Variante besteht im Aufbau der esterverkappten Polyamidvorkondensate durch Aminolyse der Diester von Dicarbonsäuren, wobei bevorzugt das Phenolat eingesetzt wird. Bei der weiteren Umsetzung muß Phenol abdestilliert werden. Der Polyamidteil beschränkt sich auf Polyamide des Typs AABB. Laktame und ω -Aminocarbonsäuren werden nicht als Monomere aufgeführt.

Die meisten Polymere sind miteinander unverträglich. Daher müssen bei der Herstellung von leistungsfähigen Mehrschichtverbunden und Polymermischungen geeignete Haftvermittler bzw. Verträglichkeitsvermittler eingesetzt werden. Eine optimale Wechselwirkung zwischen Polymer und einem geeigneten Haftvermittler kann nur dann vorausgesetzt werden, wenn identische Struktureinheiten ausreichender Grösse miteinander wechselwirken können. Die

oben genannten Haftvermittler des Standes der Technik mit einer von Polyamid und Polyester abweichenden Struktur und chemischen Zusammensetzung sind daher nur bedingt für Polyamid-Polyester-Verbunde geeignet.

Den meisten zuvor beschriebenen Polyesteramiden fehlt der definierte Aufbau, insbesondere besitzen die Polyamid- und Polyestersegmente aufgrund der eingesetzten Monomere oder des Herstellverfahrens zu kleine Polymerisationsgrade, so daß die Wechselwirkung zu Polyamid und Polyester auf niedrigem Niveau verbleibt. Auch sind oft die erreichten Molmassen und damit die Schmelzviskosität zu niedrig, als daß diese Materialien durch Extrusion verarbeitbar sind und genügende mechanische Eigenschaften aufweisen. Eine haftvermittelnde Wirkung für entsprechende korrespondierende Polyamid-Polyester-Mehrschichtverbunde wird nicht beschrieben. Dies ist aufgrund des eher statistischen Aufbaus dieser Produkte auch nicht zu erwarten. Mässige mechanische Eigenschaften und die niedrige Schmelztemperatur dieser Produkte schränken die Anwendungsmöglichkeiten weiter ein. Zudem lösen sich die statistischen Polyesteramide in vielen gängigen Lösungsmitteln, so dass bei deren Einwirkung der Verbund ebenfalls aufgelöst wird.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, spezielle Haftvermittler für Polyamid-Polyester-Mehrschichtverbunde und Verträglichkeitsvermittler für Polymerblends zur Verfügung zu stellen, die sich durch Extrusion oder Coextrusion verarbeiten lassen und deren mechanischen Eigenschaften auf die jeweilige Applikation abgestimmt werden können.

Diese Aufgabe wird durch die erfindungsgemässen Haft- bzw. Verträglichkeitsvermittler-Formmassen auf Basis von Block-(Co)polyesteramiden gemäß Anspruch 1 gelöst, die in idealer Weise die Eigenschaften von Polyester und Polyamid in sich vereinen, so insbesondere die vorteilhaften mechanischen und thermischen Eigenschaften. Wesentlich für die Erfüllung der haftvermittelnden Funktion bzw. der verträglichmachenden Eigenschaften der Block-Polyesteramide ist das Vorliegen zweier kristalliner Phasen, d.h. Polyamid- und Polyestersegmente kristallisieren in separaten Phasen, sowie eine Mindestgröße der jeweiligen Segmente.

Weiterhin soll ein Verfahren zur Herstellung dieser Block-Polyesteramid-Formmassen sowie Verwendungsmöglichkeiten dieser Haft- bzw. Verträglichkeitsvermittler-Formmassen angegeben werden. Gelöst wird dies durch das Verfahren nach Anspruch 11 sowie die Verwendungen nach den Ansprüchen 12 bis 15.

Die Erfindung betrifft somit Haft- bzw. Verträglichkeitsvermittler-Formmassen auf Basis von hochmolekularen Block-(Co)polyesteramiden, hergestellt durch direkte Veresterung von carboxyl- oder hydroxycarboxylterminierten Polyamidvorkondensaten und hydroxyl- oder hydroxycarboxylterminierten Polyestersegmenten. Die Block-(Co)polyesteramide sind charakterisiert durch zwei kristalline Phasen und bestehen aus einem Polyamid- oder Copolyamid-Block mit einer einheitlichen zahlenmittleren Molmasse von mindestens 1000 g/mol, einem aromatischen Polyester- oder Copolyesterblock mit einer einheitlichen zahlenmittleren Molmasse von mindestens 1000 g/mol und mindestens einer weiteren Diolkomponente der allgemeinen Struktur HO-R-OH, wobei R aus der Gruppe (1) der aliphatischen Polyester oder (2) der aliphatischen oder teilaromatischen Polyether oder (3) der aliphatischen Polyesteramide oder (4) der aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffe ausgewählt ist. Die Diolkomponente muss sowohl mit den Polyamid- als auch mit den Polyestersegmenten weitgehend unverträglich sein.

Für die Ausbildung der Polymergrenzflächen im System Polyamid/ Polyester/ Haftvermittler ist die Benetzungsverhalten der Polymere wesentlich, wobei insbesondere die Bildung der Polymergrenzfläche zwischen Haftvermittler und Polyester kritisch ist. Aufgrund der speziellen Struktur besitzen die erfindungsgemässen Haftvermittler Oberflächenspannungen ähnlich den verwendeten Polyestertypen, so dass eine gute Benetzung resultiert, die eine Voraussetzung für eine gute Adhäsion darstellt. Statistische oder alternierende Copolyesteramide besitzen stets mittlere Oberflächenspannungen, so dass weder Polyamid noch Polyester optimal benetzt werden. Weiterhin wird die Ausbildung eines stoffschlüssigen Verbunds durch die geringe Wechselwirkung kurzer Kettenabschnitte und die behinderte Interdiffusion erschwert.

Im Gegensatz dazu können bei den erfindungsgemässen Block-(Co)polyesteramiden erstmals aufgrund des definierten Aufbaus, Polyester (Polyamid)-Segmente mit Struktureinheiten des angrenzenden Polyesters (Polyamids) wechselwirken und abhängig von der Kontaktzeit der Schmelzen interdiffundieren, so dass bei wachsender Polymergrenzfläche ein fester, stoffschlüssiger Verbund entsteht. Der Gewichtsanteil der Esterstrukturen der erfindungsgemässen Block-(Co)polyesteramide beträgt zwischen 30 und 70 %, der Anteil der Amidstrukturen zwischen 70 und 30 %.

Die Erfindung betrifft des weiteren ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Block-Polyesteramid-Formmassen. Die Polyamid-bildenden Komponenten werden nach üblicher Weise auf eine exakt festgelegte zahlenmittlere Molmasse vorpolymerisiert und nach Beendigung der Entgasungsphase so lange bei vermindertem Druck gerührt, bis der Wassergehalt des Vorkondensates 0,005 Gew.-% unterschreitet. Dann erfolgt Zugabe des festen oder geschmolzenen Polyestervorkondensates sowie der teilweisen bzw. gesamten Zudosierung der zweiten Diolkomponente und des Veresterungskatalysators. Unmittelbar nach der Zugabe wird die Vakuumphase eingeleitet. Erfolgte zusammen mit der Zugabe des Polyestervorkondensates lediglich eine teilweise Dioldosierung, so wird der restliche Teil des zweiten Diolsystems zu Beginn der Aufbauphase des Blockpolyesteramids unter vermindertem Druck zugegeben. Eine weitere Variante besteht darin, die gesamte oder eine Teilmenge der Diolkomponente vor Beginn der 1. Vakuumphase zu dosieren.

Die Verfahrensparameter Druck, Temperatur und der Katalysatortyp sind so gewählt, daß während der Polykondensation des Blockpolyesteramids die Molmassen und die Zusammensetzung der eingesetzten Polymerblöcke nicht verändert werden. In ersten Schritt des erfindungsgemässen Verfahrens (Polyamid-Präpolymere) werden daher Temperaturen von 180 - 300°C und ein Druck im Bereich von Atmosphärendruck bis 30 bar angelegt. Beendet wird die erste
 5 Verfahrensstufe durch Anlegen eines Vakuums (Druck: < 10 mbar). Die erfindungsgemässen Polyamidvorkondensate weisen eine NH₂-Endgruppenkonzentration unter 5 mmol/kg und einen Wassergehalt von maximal 0,005 Gew.-% auf. In einem zweiten Verfahrensschritt werden Polyestervorkondensate durch direkte Veresterung von entsprechenden Dicarbonsäuren und Diolen oder durch Umesterung der Dicarbonsäuredimethylester mit Diolen erhalten. Erfindungs-
 10 gemäß sind nur solche Polyestervorkondensate, die eine maximale COOH-Endgruppenkonzentration von 50 mmol/kg aufweisen. In der dritten Verfahrensstufe werden Polyamid- und Polyesterpräpolymere unter Zusatz eines Diolsystems bei Temperaturen im Bereich von 220 - 300°C zu den erfindungsgemässen Blockpolyesteramiden kondensiert. Der Druck wird stufenweise bzw. linear auf einen Enddruck von 1 - 10 mbar reduziert. Der Veresterungskatalysator kann im erfindungsgemässen Verfahren in Mengen von 0.05 bis 0.2 Gew.-%, bezogen auf den Gesamteinsatz, eingesetzt werden. Zusätzlich können während der Polykondensation Stabilisatoren eingesetzt werden.

Die benötigten Polyamidsegmente basieren auf PA 6, PA 6 6, PA 6 9, PA 6 10, PA 6 12, PA 6 36, PA 11, PA 12, PA 12 12 sowie Copolyamide und Multipolyamide basierend auf den Dicarbonsäuren C₂ - C₃₆ und Diaminen C₂ - C₁₂ sowie Lactam-6, Lactam-12, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Naphthalindicarbonsäure. Bevorzugt sind lactamhaltige Polyamide. Die PA-Blöcke können ebenso erhalten werden durch Polykondensation der entsprechenden Salze von Diamin und Dicarbonsäure. Die Polyamidvorkondensate sollen eine Carboxyl-Endgruppenkonzentration von höchstens
 20 2000 mmol/kg, eine Hydroxyl-Endgruppenkonzentration von höchstens 1000 mmol/kg und eine Amino-Endgruppenkonzentration von höchstens 5 mmol/kg aufweisen.

Für den Aufbau der Polyestervorkondensate werden überwiegend aromatische Dicarbonsäuren oder deren Diester eingesetzt. Bevorzugt werden Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalindicarbonsäuren, 4,4'-Oxybis(benzoesäure), 5-t-Butyl-1,3-benzenedicarbonsäure bzw. deren Dimethylester. Als Dirole kommen alle aliphatischen oder cycloaliphatischen C₂ - C₁₂-Dirole in Frage, insbesondere werden Ethylenglykol, Butandiol und Hexandiol eingesetzt. Die Poly-
 25 estervorkondensate sollen eine Hydroxyl-Endgruppenkonzentration von höchstens 2000 mmol/kg und eine Carboxyl-Endgruppenkonzentration von höchstens 50 mmol/kg aufweisen.

Als Diolkomponente kann prinzipiell jeder bifunktionelle Alkohol mit primären und sekundären OH-Gruppen eingesetzt werden. Vorzugsweise werden primäre Dirole mit einer zahlenmittleren Molmasse größer als 500 g/mol eingesetzt. Spezielle Rezepturen erfordern den Einsatz einer binären Diolmischung, die aus einem niedermolekularen und einem höhermolekularen Diol (> 500 g/mol) besteht. Als längerkettige Dirole kommen OH-terminierte Polyester, Polyether, statistische Polyesteramide oder Kohlenwasserstoffe in Betracht. Bevorzugt eingesetzt werden OH-terminierte Polycaprolaktone, Polyalkylenadipate, Polyalkylendimerate, Polydimerdioldimerate, Polycarbonate, Polyalkylenglykole auf Basis C₂ - C₄ und Dimerdiol. Die niedermolekulare Diolkomponente wird ausgewählt aus der Gruppe der aliphatischen oder
 35 cycloaliphatischen C₂ - C₁₂ - Dirole oder der aromatischen C₆ - C₁₈ - Dirole.

Den erfindungsgemäß eingesetzten Estern und Polyamiden können auch die üblichen Verstärkungs- bzw. Füllstoffe wie mineralische Füllstoffe, UV-Stabilisatoren, Antioxidantien, Pigmente, Farbstoffe, Nuklearmittel, Kristallisationsbeschleuniger bzw. -verzögerer, Fließhilfsmittel, Gleitmittel, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel sowie Mittel, die die elektrische Leitfähigkeit verbessern, sowie modifizierte bzw. nicht modifizierte Kautschuke zugesetzt sein.

Die Vereinigung der drei Komponenten (A), (B) und (C) muß unter Erhalt der definiert vorpolymerisierten Polyamid- und Polyestersegmente erfolgen, so daß ein Blockpolyesteramid mit definierter Struktur erhalten wird. Nur unter dieser Voraussetzung können die erfindungsgemässen Blockpolyesteramide ihre Aufgabe als Haftvermittler erfüllen. Diese definierte Struktur kann sich nur einstellen, wenn ein hydrolytischer Abbau der Polyamid- und Polyestervorkondensate und Amid-Ester-Austauschreaktionen vermieden werden und die jeweiligen Vorkondensate die erfindungsgemässen
 45 Endgruppenfunktionalität und -Konzentration besitzen. So ist es unabdingbar, daß im Anschluß an Verfahrensschritt 1, der Herstellung der Polyamidvorkondensate, eine Vakuumphase angeschlossen wird und das Polyestervorkondensat als Feststoff oder als Schmelze unter vermindertem Druck zudosiert wird. Der 2. Verfahrensschritt erfordert die Reduktion der Carboxylendgruppenkonzentration auf maximal 50 mmol/kg und des Wassergehaltes auf unter 0,005 Gew.-%. Die mittlere Molmasse beider Vorkondensate muß so eingestellt werden, daß die Ausbildung zweier kristalliner Phasen
 50 im Endprodukt Blockpolyesteramid möglich ist, aber nicht die geforderten Endgruppenkonzentrationen überschritten werden. In der 3. Stufe werden die beiden Vorkondensate unter Zusatz der Diolkomponente, des Veresterungskatalysators und gegebenenfalls eines Stabilisatorsystems zu einem hochmolekularen Polyesteramid polykondensiert. Dazu sind Temperaturen im Bereich von 220 - 300°C und ein Vakuum von < 10 mbar erforderlich.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der Haft- bzw. Verträglichkeitsvermittler-Formmassen auf Basis der teilkristallinen, hochmolekularen Block-(Co)polyesteramide zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern oder als Verträglichkeitsvermittler in Coextrudaten auf Basis von Polyamid und Polyester.

Die Erfindung betrifft außerdem thermoplastische Mehrschichtverbunde, bestehend aus mindestens einer Schicht aus einer Formmasse auf Basis von (Co)polyamid, mindestens einer Schicht aus einer Formmasse auf Basis von

(Co)polyester und mindestens einer Zwischenschicht auf Basis einer Haftvermittler-Formmasse mit den beschriebenen erfindungsgemäßen hochmolekularen Block-(Co)polyesteramiden. Die Fertigung der erfindungsgemäßen Mehrschichtverbunde kann ein- oder mehrstufig erfolgen. Beim einstufigen Extrusionsverfahren werden in üblicher Weise die verschiedenen Schmelzen coextrudiert. Bei den mehrstufigen Verfahren wird zunächst ein Formteil aus der einen Komponente hergestellt und dann mit den übrigen Komponenten durch Pressen, Spritzgießen oder Extrudieren verbunden.

Die erfindungsgemäßen Mehrschichtverbunde zeigen in hervorragendem Maße eine gute Beständigkeit sowie eine gute Sperrwirkung gegenüber chemischen Reagenzien, Lösungsmitteln und Kraftstoffen. Ferner sind die Schichten kraftschlüssig miteinander verbunden. Diese Verbindung ist direkt nach der Extrusion vorhanden und bleibt auch nach dem Eintauchen der Verbunde in Kraftstoffe bestehen.

Die erfindungsgemäßen Mehrschichtverbunde finden bei Konstruktionsteilen, vor allem in Bereich der Automobil-, Elektro-, Maschinenbau-Industrie Verwendung. Insbesondere finden sie Verwendung als Folien oder als Mehrschichtrohre im Kfz-Bereich.

Die Erfindung betrifft daher auch Mehrschicht-Polymerschlauch- oder Rohrleitungen, die gegebenenfalls auch in mindestens einem Teilbereich gewellt sein können, bestehend aus einer Innen- und Außenschicht auf Basis von Polyamid und Polyester, wobei Innen- und Außenschicht durch mindestens eine Zwischenschicht auf Basis einer Haftvermittler-Formmasse auf Basis der erfindungsgemäßen hochmolekularen Block-Copolyesteramide verbunden ist. Die Innenschicht der erfindungsgemäßen Polymerrohr- oder Schlauchleitung ist gegenüber dem zu transportierenden Medium inert; die Außenschicht ist gegenüber Druck und mechanischen Einflüssen beständig.

Die Schichtdicke der erfindungsgemäßen Schlauch- oder Rohrleitung ist unkritisch. Bevorzugt sind

- Außenschichtdicken im Bereich von 0,2 bis 0,8 mm,
- Haftschichtdicken im Bereich von 0,05 bis 0,3 mm, und
- Innenschichtdicken im Bereich von 0,01 bis 0,7 mm.

Wie oben ausgeführt ist, ist es auch möglich, daß die Wandung der Schlauch- oder Rohrleitung mit einer ring- oder spiralförmigen Wellung versehen ist, die Schutzschichten antistatisch, schlagzäh oder mit Weichmachern oder anderen Additiven nach dem Stand der Technik zu modifizieren bzw. durch Zugabe von Glasfasern längenstabil zu machen.

Die erfindungsgemäßen Mehrschicht-Polymerleitungen können in einem Leitungsteil gewellt sein, und die durch die Wellen gebildeten Ringe verlaufen um die Rohrleitungsachse, wobei die Wellen zumindest teilweise in ovaler Form oder in Form einer Elypse bzw. in Form eines an einer Seite abgeflachten Kreises ausgebildet sein können. Derartige Geometrien, d.h. Ausbildung der Wellen von Rohrleitungen, sind z.B. in DE-A-4432584 beschrieben.

Die erfindungsgemäße Polymerleitung kann durch Coextrusion eines Polymerrohres und gegebenenfalls anschließende Ausbildung der Wellen samt gegebenenfalls vorhandener Abflachung durch Blas- oder Saugformen hergestellt werden.

Die erfindungsgemäße Polymerleitung kann aber auch durch Extrusionsblasformen, Coextrusionsblasformen, sequentielles Blasformen mit oder ohne Schlauchmanipulationen hergestellt werden.

Die Erfindung soll nun anhand der folgenden Beispiele näher erläutert werden.

Beispiele 1 - 12

Beispiel 1

Polybutylenterephthalat (PBT) mit $M_n = 2200$ g/mol (COOH-Konzentration ≤ 50 mmol/kg)

50,0 kg Terephthalsäure, 39,3 kg Butandiol und 60 g Butylzinnsäure werden bei Temperaturen von 180 - 230°C kondensiert. Nach Beenden der Veresterung wird das Kondensat auf ein Kühlband ausgetragen und mittels Brecher zerkleinert. Das PBT-Vorkondensat besitzt eine Lösungsviskosität von 1,07 (0,5% in m-Kresol) und einen Schmelzpunkt von 207°C.

Beispiel 2

Polybutylenterephthalat mit $M_n = 2800$ g/mol (COOH-Konzentration ≤ 50 mmol/kg)

50,0 kg Terephthalsäure, 57,0 kg Butandiol und 60 g Butylzinnsäure werden bei Temperaturen von 180 - 220°C unter Normaldruck kondensiert. Nach 3,5 h wird für 40 min. volles Vakuum angelegt und anschließend die Schmelze auf ein Kühlband ausgetragen und gebrochen. Das PBT-Vorkondensat weist eine Lösungsviskosität von 1,09 (0,5% in m-Kresol) und einen Schmelzpunkt von 212°C auf.

Beispiel 3

25,0 kg 12-Aminolaurinsäure und 1,71 kg Dodekandicarbonsäure werden bei Temperaturen bis 260°C zu einem PA12-Vorkondensat kondensiert. Dann wird für 1 Stunde Vakuum (< 10 mbar) angelegt. Nach Brechen des Vakuums mit Stickstoff werden 16,8 kg des Polybutylenterephthalat-Vorkondensats aus Beispiel 1 sowie 60 g Butylzinnsäure unter Rühren in die Polyamidschmelze eingetragen. Unmittelbar danach wird wieder Vakuum angelegt. Die Öltemperatur verbleibt auf 260°C. Nach 40 min., gerechnet seit Beginn der 2. Vakuumphase, werden 1,0 kg Dimerdiol über eine Schleuse zudosiert. Nach weiteren 50 min. wird das gewünschte Drehmoment erreicht und das Blockpolymer ausge-

Beispiel 4

20,0 kg 12-Aminolaurinsäure und 2,04 kg Dodekandicarbonsäure werden bei Temperaturen bis 260°C zu einem PA12-Vorkondensat kondensiert. Dann wird für 1 Stunde Vakuum (< 10 mbar) angelegt. Nach Brechen des Vakuums mit Stickstoff werden 20,0 kg des Polybutylenterephthalat-Vorkondensats aus Beispiel 1 sowie 60 g Butylzinnsäure unter Rühren in die Polyamidschmelze eingetragen. Unmittelbar danach wird wieder Vakuum angelegt. Die Öltemperatur verbleibt auf 260°C. Nach 40 min., gerechnet seit Beginn der 2. Vakuumphase, werden 1,0 kg Pripol 2033 über eine Schleuse zudosiert. Nach weiteren 50 min. wird das gewünschte Drehmoment erreicht und das Blockpolymer ausge-

Beispiel 5

17,0 kg 12-Aminolaurinsäure und 2,83 kg Dodekandicarbonsäure werden bei Temperaturen bis 260°C zu einem PA12-Vorkondensat kondensiert. Dann wird für 1 Stunde Vakuum (< 10 mbar) angelegt. Nach Brechen des Vakuums mit Stickstoff werden 27,6 kg des Polybutylenterephthalat-Vorkondensats aus Beispiel 1 sowie 60 g Butylzinnsäure unter Rühren in die Polyamidschmelze eingetragen. Unmittelbar danach wird wieder Vakuum angelegt. Die Öltemperatur verbleibt auf 260°C. Nach 40 min., gerechnet seit Beginn der 2. Vakuumphase, werden 1,0 kg Dimerdiol über eine Schleuse zudosiert. Nach weiteren 50 min. wird das gewünschte Drehmoment erreicht und das Blockpolymer ausge-

Beispiel 6

20,0 kg 12-Aminolaurinsäure und 2,32 kg Dodekandicarbonsäure werden bei Temperaturen bis 260°C zu einem PA12-Vorkondensat kondensiert. Dann wird für 1 Stunde Vakuum (< 10 mbar) angelegt. Nach Brechen des Vakuums mit Stickstoff werden 28,2 kg des Polybutylenterephthalat-Vorkondensats aus Beispiel 1, 0,8 kg Dimerdiol sowie 52 g Butylzinnsäure unter Rühren in die Polyamidschmelze eingetragen. Unmittelbar danach wird wieder Vakuum (< 2 mbar) angelegt. Die Öltemperatur verbleibt auf 260°C. Nach 100 min. wird das gewünschte Drehmoment erreicht und das Blockpolymer ausge-

Beispiel 7

8,0 kg Laurinlaktam werden unter Zusatz von 0,388 kg Dodekandicarbonsäure polymerisiert (Druckphase: 300°C und 20 bar, Entspannen und Entgasen bei 280°C). Die Schmelze wird auf ein Kühlband ausge- und gebrochen. Das Polyamid-12-Vorkondensat hat eine zahlenmittlere Molmasse von 4070 g/mol. 450 g dieses PA12-Vorkondensates werden aufgeschmolzen und durch Anlegen eines Vakuums (< 10 mbar, 1h) vom Restwasser befreit. Dann werden 300 g Schmelze des Polybutylenterephthalat-Vorkondensates aus Beispiel 1, 50 g Polycaprolaktondioldiol mit $M_n = 1000$ g/mol und 0,7 g Butylzinnsäure zudosiert. Unmittelbar danach wird der Reaktor verschlossen und der Druck vermindert (< 2 mbar). Nach 2h wird die Veresterung durch Brechen des Vakuums beendet und das Blockpolymer ausge-

Beispiel 8

36,0 kg Laurinlaktam werden unter Zusatz von 2,17 kg Terephthalsäure polymerisiert (Druckphase: 300°C und 20 bar, Entspannen und Entgasen bei 280°C). Die Schmelze wird auf ein Kühlband ausge- und gebrochen. Das Polyamid-12-Vorkondensat hat eine zahlenmittlere Molmasse von 3000 g/mol.

400 g dieses PA12-Vorkondensates werden aufgeschmolzen und durch Anlegen eines Vakuums (< 10 mbar, 1h) vom Restwasser befreit. Dann werden 300 g Schmelze des Polybutylenterephthalat-Vorkondensates aus Beispiel 1, 50 g Polytetrahydrofuran mit $M_n = 2000$ g/mol und 0,7 g Butylzinnsäure zudosiert. Unmittelbar danach wird der Reaktor verschlossen und der Druck vermindert (< 2 mbar). Nach 2h wird die Veresterung durch Brechen des Vakuums be-

det und das Blockpolymer ausgetragen.

Beispiel 9

- 5 18,0 kg 12-Aminolaurinsäure und 2,64 kg Dodekandicarbonsäure werden bei Temperaturen bis 240°C zu einem PA12-Vorkondensat kondensiert. Dann werden 1,06 kg Dimerdiol und 46 g eines Veresterungskatalysators hinzugegeben und für 1 Stunde Vakuum (Enddruck < 10 mbar) angelegt. Nach Brechen des Vakuums mit Stickstoff werden 26,78 kg des Polybutylenterephthalat-Vorkondensats aus Beispiel 2 unter Rühren in die Polyesteramidschmelze eingetragen. Unmittelbar danach wird wieder Vakuum angelegt. Die Öltemperatur wird auf 260°C erhöht. Nach 90 min., gerechnet
10 seit Beginn der 2. Vakuumphase wird das gewünschte Drehmoment erreicht und das Blockpolymer ausgetragen.

Tab. 1

Zusammensetzung und Analysenergebnisse der Polyesteramide: Beispiele 3 bis 8										
Beispiel	PBT-VK		2. Diolkomponente		η_{rel}^3	T_{m1} [°C]	T_{m2} [°C]	Zug-E Modul	RF ¹	RD ²
	Typ	Konz. ⁵	Typ	Konz. ⁴						
3	Bsp. 1	39,6	C ₃₆ -Diol	2,4	1,64	169	207	1030	38	320
4	Bsp. 1	48,3	C ₃₆ -Diol	2,4	1,55	162	209	900	37	360
5	Bsp. 1	58,7	C ₃₆ -Diol	2,1	1,57	145	201	800	33	430
6	Bsp. 2	56,8	C ₃₆ -Diol	1,6	1,61	163	213	1050	40	410
7	Bsp. 1	37,5	PCL-Diol ⁷	6,2	1,51	172	200	610	35	360
8	Bsp. 1	40,0	Poly-THF ⁸	6,7	1,58	168	205	650	36	400
9	Bsp. 2	57,0	C ₃₆ -Diol	2,3	1,55	154	211	900	40	320

¹RF = Reißfestigkeit [N/mm²]

²RD = Reißdehnung [N/mm²]

³ η_{rel} = 0,5% m-Kresol (DIN 53727)

⁴ = Gew.-%

⁵ = Gew.-%

⁶ = PBT-VK / Polybutylenterephthalat-Vorkondensat

⁷ = PCL-Diol : Polycaprolactondiol

⁸ = Poly-THF : Polytetrahydrofurandiol (oder Polytetramethylenglykol)

Beispiel 10

Zur Überprüfung der Verbundhaftung wurden zweiteilige DIN-Zugstäbe auf einer Arburg Allrounder 350-210-750 gefertigt und einem Zugversuch unterzogen.

Zunächst wurden Einlegeteile aus den Blockpolyesteramiden hergestellt, auf die die entsprechenden Homopolymere oder Polymercompounds aufgespritzt wurden. Die Verarbeitungstemperaturen wurden so gewählt, dass ein partielles Aufschmelzen der Einlegeteile an der gemeinsamen Kontaktfläche möglich war. Tabelle 2 fasst die im Zugversuch nach DIN 53455 ermittelten Reißfestigkeiten zusammen.

Tab. 2

Reissfestigkeiten der zweiteiligen Zugstäbe in N/mm ²			
	Grilamid L25 ¹	Grilamid L25W40 ²	Grilpet B24 ³
Bsp. 3	32	26	10
Bsp. 4	28	26	11
Bsp. 5	30	24	16
Bsp. 6	32	26	20

¹ = Hochviskoses PA 12² = weichmacherhaltiges, flexibles PA 12³ = Polybutylenterephthalat**Beispiel 11**

Durch Coextrusion wurden 8x1-3-Schichtrohre mit folgendem Aufbau hergestellt: Innenschicht: 0,45 mm schlagzähmodifiziertes PBT, Mittelschicht: 0,10 mm Haftvermittler Beispiel 5, Aussenschicht: 0,45 mm flexibles Polyamid 12. Die Haftung wird anhand eines Spiralschnitts beurteilt. Auch beim Trennversuch mittels Klinge können keine Ablösungen beobachtet werden. Die Haftung zu beiden Schichten ist also sehr gut. Die gute Verbundhaftung bleibt auch bei 1000 Stunden Lagerung in einem Testbenzin bei 60°C erhalten.

Beispiel 12

- a) Grilamid L25 und Grilpet B24 werden ohne Zusatz im Verhältnis 2:3 extrudiert.
- b) 2 Teile Grilamid L25 und 3 Teile Grilpet B24 werden mit 20 % eines Blockpolyesteramids extrudiert.
- c) 2 Teile Grilamid L25 und 3 Teile Grilpet B24 werden mit 10 % eines Blockpolyesteramids extrudiert.
- d) 2 Teile Grilamid L25 und 3 Teile Grilpet B24 werden mit 5 % eines Blockpolyesteramids extrudiert.

Während bei der Extrusion unter a) ein nicht granulierbarer, stark pulsierender Strang resultiert, bildet sich bei den Extrusionen b - d ein homogener, nicht pulsierender Strang mit glatter Oberfläche, der problemlos granulierbar ist.

Vergleichsbeispiel

Eine Mischung aus 2,76 kg Terephthalsäure, 4,05 kg 12-Aminolaurinsäure, 0,34 kg Dodekandicarbonsäure und 2,25 kg Butandiol werden in Gegenwart eines Veresterungskatalysators langsam auf 200°C aufgeheizt. Bei einer Temperatur von ca. 180°C beginnt, erkennbar an der regen Wasserddestillation, die Kondensationsreaktionen. Lässt die Destillation nach, steigert man die Temperatur auf 240°C und legt, nach dem die Kolonnenkopftemperatur unter 70°C gesunken ist, Vakuum an (< 10 mbar). Nach einer Vakuumphase von ca. 2h wird die gewünschte Schmelzviskosität erreicht, so dass das Produkt ausgetragen und granuliert werden kann.

Das statistische Polyesteramid weist lediglich einen Schmelzpunkt bei 112°C auf, die Lösungsviskosität beträgt 1,60 (0,5% in m-Kresol).

Die Verbundhaftung wurde, wie in Beispiel 9 beschrieben, mittels Verbundspritzguss (Polyesteramid als Inlay) und anschließendem Zugversuch überprüft.

Tab. 3

Reissfestigkeiten der zweiteiligen Zugstäbe in N/mm ²			
	Grilamid L25	Grilamid L25W4- 0	Grilpet B24
Vgl.Bsp.	2	4	0

Das Ergebnis des Zugversuchs am zweiteiligen DIN-S3-Zugstab zeigt eine deutlich schlechtere Haftung des statistischen Polyesteramids auf den ausgewählten Homopolymeren als die entsprechenden Blockpolymere. Der Zugstab aus statistischem Polyesteramid und PBT zerfällt bereits bei der Entformung des Spritzlings.

Die Rezeptur des stat. Polyesteramids entspricht einem Blockpolymer, bestehend aus einem PA12-Segment mit der zahlenmittleren Molmasse von ca. 3000 g/mol und einem PBT-Segment mit einer zahlenmittleren Molmasse von ca. 2250 g/mol. Im Gegensatz zum Blockpolymer weist das stat. Polyesteramid aber lediglich einen Schmelzpunkt bei niedriger Temperatur auf (vgl. Bsp. 3). D.h. beim Erwärmen auf beispielsweise 150°C würde, ausreichende Verbundhaftung des stat. Polyesteramids bei RT vorausgesetzt, der Verbund in seine Einzelteile aufgelöst werden, während der Verbund mit dem Blockpolyesteramid aus Bsp.3 auch bei dieser hohen Temperatur weiterhin stabil ist.

Im Vgl. zum entsprechend zusammengesetzten Blockpolyesteramid ist das stat. Polyesteramid ein hochflexibles Polymer mit geringer Festigkeit. Die meisten in Tab. 2 aufgeführten Haftfestigkeiten der Blockpolyesteramide übertreffen die Reissfestigkeit des reinen stat. Polyesteramids.

Tab. 4

Zusammensetzung und Analysenergebnisse des statistischen Polyesteramids										
Beispiel	PBT-VK		2. Diolkomponente		η_{rel}	T _{m1}	T _{m2}	Zug-E Modul	RF	RD
	Typ	Konz	Typ	Konz.						
Vgl. Bsp.	-	-	-	-	1,60	112	-	190	15	260
Abkürzungen siehe Legende Tab. 1										

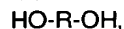
Patentansprüche

- Haft- bzw. Verträglichkeits-Vermittler auf Basis von teilkristallinen, hochmolekularen Block-(Co)polyesteramiden, hergestellt durch direkte Veresterung von carboxyl- oder hydroxycarboxylterminierten Polyamidvorkondensaten und hydroxyl- oder hydroxycarboxylterminierten Polyestersegmenten, dadurch gekennzeichnet, daß die Block-(Co)polyesteramide zwei kristalline Phasen ausbilden und als Segmente

(A) mindestens einen Polyamid- oder Copolyamid-Block mit einer einheitlichen zahlenmittleren Molmasse von mindestens 1000 g/mol,

(B) mindestens einen aromatischen Polyester- und/oder Copolyesterblock mit einer einheitlichen zahlenmittleren Molmasse von mindestens 1000 g/mol und

(C) mindestens einer weiteren Diolkomponente der allgemeinen Struktur



wobei R aus der Gruppe der aliphatischen oder teilaromatischen (Co)polyester, der aliphatischen Polyether, der aliphatischen (Co)polyesteramide, der Polycarbonate oder der aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffe ausgewählt ist, umfassen.

- Haftvermittler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyamid- oder Copolyamidblöcke (A) aufgebaut sind aus Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Laktam, α,ω -Aminocarbonsäuren mit 6 oder 12 C-Atomen und Dicarbonsäuren mit 2 - 44 C-Atomen, wobei Dicarbonsäuren mit 2 - 12 C-Atomen und Dicarbonsäuren mit 36 und 44 C-Atomen bevorzugt sind.
- Haftvermittler nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyamid- oder Copolyamidblöcke aufgebaut sind aus Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe aus aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 C-Atomen, aromatischer Dicarbonsäuren mit 6 bis 14 C-Atomen und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diaminen mit 2 - 12 C-Atomen.
- Haftvermittler nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyamid-Block (A) auf lactamhaltigen Polyamiden, insbesondere auf Lactam-12, basiert.
- Haftvermittler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyester- oder Copolyesterblöcke (B) aufgebaut sind aus Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe der aromatischen Dicarbonsäuren und Dicarbonsäurediester, insbesondere Terephthalsäure, Isophthalsäure und 2,6-Naphthalindicarbonsäure bzw. deren Dimethylester und der Gruppe der Diole mit 2 bis 12 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol, Butandiol, Hexandiol und Cyclohexandimethanol.

6. Haftvermittler nach Anspruch 1 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyesterblock (B) auf Polyethylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat basiert.

7. Haftvermittler nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyamid-Block (A) auf PA12 und der Polyester-Block (B) auf Polybutylenterephthalat basiert.

8. Haftvermittler nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Diolkomponente (C) Polyesterdiole mit einer zahlenmittleren Molmasse von mindestens 500 g/mol, insbesondere Polyalkylenadipate auf Basis von C₂ - C₆-Dienen oder Polycaprolactondiole oder Polyalkylendimerate eingesetzt werden.

9. Haftvermittler nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Diolkomponente (C) Polyetherdiole mit einer zahlenmittleren Molmasse > 500 g/mol, insbesondere Poly(ethylenglykol), Poly(propylenglykol) und Polytetrahydrofuran eingesetzt werden.

10. Haftvermittler nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendete Diolkomponente Dimerdiol ist.

11. Verfahren zur Herstellung der Haftvermittler-Formmassen nach den Ansprüchen 1 - 10, dadurch gekennzeichnet, daß

- (A) in einem ersten Polymerisations- oder Polykondensationsschritt die Polyamid- oder Copolyamidblöcke bis zu einer definierten zahlenmittleren Molmasse sowie einer definierten Endgruppenfunktionalität und -Konzentration aufgebaut werden und dieser Verfahrensschritt mit einer Vakuumphase beendet wird, nachfolgend
- (B) die Polyester- oder Copolyesterblöcke als präpolymerisierte Kettenbausteine, die eine definierte Molmasse sowie eine definierte Endgruppenfunktionalität und -Konzentration aufweisen, als Festsubstanz oder Schmelze zusammen mit der gesamten bzw. einem Teil der Diolkomponente zugegeben wird und
- (C) unter Vakuum in Gegenwart eines Katalysators in einem weiteren Polykondensationsschritt zum hochmolekularen Block-(Co)polyesteramid fertig kondensiert,
- (D) ausgetragen oder zu Formkörpern weiterverarbeitet werden.

12. Verwendung der Blockpolyesteramid-Formmassen nach den Ansprüchen 1 - 10 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.

13. Verwendung der Blockpolyesteramid-Formmassen nach den Ansprüchen 1 - 10 als Haft- oder Verträglichkeits-Vermittler in Coextrudaten auf Basis von (Co)polyamid und (Co)polyester.

14. Mehrschicht-Polymerschlauch- oder Rohrleitung, die gegebenenfalls mindestens in einem Teilbereich gewellt ist bestehend aus mindestens einer Innen- und Aussenschicht auf Basis von (Co)polyamid und (Co)polyester, wobei Innen- und Aussenschicht durch mindestens eine Zwischenschicht auf Basis einer Haftvermittler-Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 10 kraftschlüssig miteinander verbunden sind, und wobei die mindestens eine Zwischenschicht zusätzlich Barrierefunktion haben kann.

15. Thermoplastischer Mehrschichtverbund bestehend aus

- a) mindestens einer Schicht aus einer Formmasse als Basis von (Co)polyamid,
- b) mindestens einer Schicht aus einer Formmasse auf Basis von (Co)polyester und mindestens einer Schicht aus Zwischenschicht auf Basis einer
- c) Haftvermittler-Formmasse gemäß den Ansprüchen 1 - 10.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 11 8071

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,X	DE 34 35 053 A (HUELS AG) * Seite 7, Zeile 19 - Zeile 30; Ansprüche *	1,2,4-7, 11,12	C08G69/44.
D,X	EP 0 042 008 A (TORAY INDUSTRIES) * Seite 7, Zeile 13 - Zeile 31; Ansprüche *	1-7,11, 12	
D,X	EP 0 084 643 A (ALLIED CORPORATION) * Seite 13, Zeile 11 - Zeile 31 * * Seite 9, Zeile 25 - Zeile 35; Ansprüche *	1-7,11, 12	
D,X	DE 21 29 476 A (MONSANTO) * Seite 11, Absatz 2; Ansprüche; Beispiele *	1,3,11, 12	
X	GB 1 081 452 A (THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY) * Ansprüche *	1,11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C08G
A	EP 0 717 064 A (EMS -INVENTA) * Anspruch 1 *	1,11	
A	EP 0 504 784 A (CSL CHEMISCHE WERKE SAAR-LOTHRINGEN) * Seite 3, Zeile 42 - Zeile 53; Ansprüche *	1,11	
A	GB 1 140 463 A (ICI) * Seite 3, rechte Spalte, Zeile 118 - Seite 4, linke Spalte, Zeile 63 * * Seite 3, linke Spalte, Zeile 28 - Zeile 34 *	1,11	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 23.Januar 1998	Prüfer Boeker, R
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03/92 (P04C03)

THIS PAGE BLANK (USPTO)